



(10) **DE 10 2014 018 579 A1** 2016.06.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 018 579.6**

(22) Anmeldetag: **17.12.2014**

(43) Offenlegungstag: **23.06.2016**

(51) Int Cl.: **B29C 67/00 (2006.01)**
B33Y 10/00 (2015.01)

(71) Anmelder:
voxeljet AG, 86316 Friedberg, DE

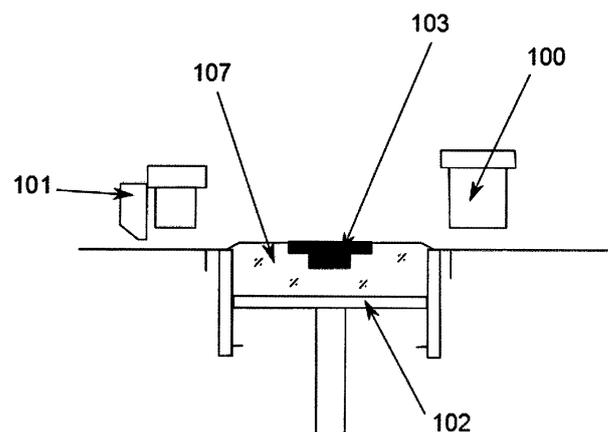
(74) Vertreter:
**Helbig, Christian, Dipl.-Biol.Univ. Dr.rer.nat.,
80538 München, DE**

(72) Erfinder:
**Ederer, Ingo, Dr., 82269 Geltendorf, DE; Günther,
Daniel, Dr., 80797 München, DE; Günther,
Johannes, 86163 Augsburg, DE; Gnüchtel, Ingo,
86504 Merching, DE; Mögele, Florian, 86459
Gessertshausen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen dreidimensionaler Formteile und Einstellen des Feuchtegehaltes im Baumaterial**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Herstellen dreidimensionaler Formteile mittels Schichtaufbautechnik, wobei der Feuchtegehalt der Baumaterialmischung geregelt werden kann.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Materialsystem, das ein Mittel enthält, welches den Feuchtegehalt in einer Partikelmischung regelt.

[0002] In der europäischen Patentschrift EP 0 431 924 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler Objekte aus Computerdaten beschrieben. Dabei wird ein Partikelmaterial in einer dünnen Schicht auf eine Plattform aufgetragen und dieses selektiv mittels eines Druckkopfes mit einem Bindermaterial bedruckt. Der mit dem Binder bedruckte Partikelbereich verklebt und verfestigt sich unter dem Einfluss des Binders und gegebenenfalls eines zusätzlichen Härter. Anschließend wird die Plattform um eine Schichtdicke in einen Bauzylinder abgesenkt und mit einer neuen Schicht Partikelmaterial versehen, die ebenfalls, wie oben beschrieben, bedruckt wird. Diese Schritte werden wiederholt, bis eine gewisse, erwünschte Höhe des Objektes erreicht ist. Aus den bedruckten und verfestigten Bereichen entsteht so ein dreidimensionales Objekt.

[0003] Dieses aus verfestigtem Partikelmaterial hergestellte Objekt, auch als 3D-Formteil, Bauteil oder Modell bezeichnet, ist nach seiner Fertigstellung in losem Partikelmaterial eingebettet und wird anschließend davon befreit. Dies erfolgt beispielsweise mittels eines Saugers. Übrig bleiben danach die gewünschten Objekte, die dann von Pulveranhaftungen z. B. durch händisches Abbürsten oder Sandstrahlen befreit werden.

[0004] Das 3D-Drucken auf Basis pulverförmiger Werkstoffe und Eintrag flüssiger Binder ist unter den Schichtbautechniken das schnellste Verfahren. Mit diesem Verfahren lassen sich verschiedene Partikelmaterialien, dazu zählen – nicht erschöpfend – natürliche biologische Rohstoffe, polymere Kunststoffe, Metalle, Keramiken und Sande, verarbeiten.

[0005] Als Bindesystem kann z. B. ein Feststoff im Partikelmaterial dienen. Dieser wird durch ein aus dem Tintenstrahlendruckkopf ausgestoßenes Lösemittel in Lösung gebracht. Nach dem Verflüchtigen des Lösemittels haften die Partikel an den gewünschten Stellen zusammen. Das Bauteil kann aus dem restlichen losen Pulver nach einer gewissen Wartezeit entnommen werden. Diese Wartezeit ist im Allgemeinen lang, da das Lösemittel vom dem gelöstem Material nur langsam wieder freigegeben wird. Dabei sind oft die Bauteile nach dem Entpacken schwach und können plastisch verformt werden. Die Verflüchtigung des Lösemittels erzeugt eine gewisse Anhaftung am Bauteil, die nach dem Entpacken in Handarbeit entfernt werden muss. Das Lösemittel kann den Druckkopf zusätzlich angreifen. Zudem bedingt der Löseprozess mit anschließendem Wiederverfestigen

Schwindung im Bauteil und damit Geometrieabweichungen.

[0006] Ein Lösemittel kann ebenso mit Molekülen oder Partikeln beladen werden und zum Einsatz kommen. Dadurch kann die Schwindung reduziert werden. Ebenso kann die Aggressivität des Lösemittels bei gleicher Bauteilfestigkeit herabgesetzt werden. Das Lösemittel muss aber vor dem Entpacken vollständig entfernt werden, die Problematik mit Anhaftungen ist auch hier gegeben.

[0007] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines Systems, das chemisch zu einer Verfestigung der eingedruckten Flüssigkeit führt und dadurch die Bindung der Partikel realisiert. Dabei werden die Komponenten des Systems nach Möglichkeit getrennt im System vorgehalten. Erst beim Druckprozess kommt es zu der gewünschten Verfestigungsreaktion. Ein Beispiel für ein solches System kann ein als Kaltharzprozess bekanntes Verfahren sein. Dabei wird ein mit Säure umhüllter Sand mit Furfurylalkohol in Kontakt gebracht. Dadurch kommt es zu einer chemischen Reaktion, die die vormals flüssigen Komponenten in einen vernetzten Kunststoff übergehen lassen.

[0008] Bei diesem Verfahren muss der Sand unmittelbar vor dem Aufbringen mittels eines Beschichters im 3D-Drucker vorgemischt werden, da zum einen die Reaktivität des angemischten Partikelmaterials nicht nur von der Acidität der Säure, sondern auch vom Feuchtegehalt der Gesamtmischung abhängt. Trocknet die eingebrachte Säure zu sehr aus, wird die homogene Aushärtung des eingedruckten Furfurylalkohols verhindert und die Objekte erreichen keine ausreichende Festigkeit mehr. Zum anderen ist durch die Abtrocknung die Fließeigenschaft des Pulvermaterials starken Schwankungen unterworfen. Damit kann der Pulverausfluss aus dem Beschichter nicht sicher kontrolliert werden. Dies schränkt zum einen die Lagerfähigkeit des angemischten Sandes extrem ein und zum anderen wird eine Wiederverwendbarkeit des im Prozess unbedruckten Sandes sehr schwierig bis unmöglich.

[0009] Ein Verfahren und eine Vorrichtung für einen solchen Prozess zeigen die Schriften EP 1 638 758 B1 und EP 1 509 382 B1.

[0010] Ein Problem bei der Herstellung mit den oben genannten Verfahren und Verwendung der oben genannten Baumaterialien ist gleichbleibende Materialeigenschaften während des Aufbauprozesses sicherzustellen. Insbesondere sind hier die Fließeigenschaften des Baumaterials zu nennen. In diesem Zusammenhang spielt der Feuchtegehalt in den auf das Baufeld aufgetragenen Baumaterialien eine wichtige Rolle.

[0011] Bei bekannten Verfahren kommt es immer wieder zu Variationen der Baumaterialien im Verlauf des Aufbauprozesses, die sich nachteilig auf das Verfahren selbst und schließlich die Eigenschaften der erhaltenen Formteile oder Qualitätsnormen in ungewünschter Weise beeinflussen. Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung ein Verfahren und ein Materialsystem bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden oder zumindest vermindern.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0012] In einem Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen dreidimensionaler Formteile mittels Schichtaufbautechnik, wobei partikelförmiges Baumaterial mittels Beschichter in einer definierten Schichtstärke auf ein Baufeld aufgetragen wird, über einen Druckkopf Binderflüssigkeit selektiv auf das Baumaterial aufgetragen wird, wobei die Binderflüssigkeit mittels in den Sand eingebrachtem mindestens einem Aktivator polymerisiert wird, das Baufeld um die Schichtstärke abgesenkt wird oder der Beschichter um eine Schichtstärke angehoben wird und diese Schritte wiederholt werden bis das gewünschte Formteil erzeugt ist, wobei in das Baumaterial, die Binderflüssigkeit oder/und in dem Aktivator Mittel eingebracht werden oder sind, mit denen der Feuchtegehalt der Baumaterialmischung geregelt werden kann.

[0013] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Feuchtigkeit im Sand geregelt. Insbesondere wird der Wassergehalt und der Flüssigkeitsgehalt geregelt oder zumindest stabilisiert. So können dadurch im wesentlichen immer gleiche chemische und physikalische Eigenschaften erzielt werden.

[0014] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Materialsystem zum Herstellen dreidimensionaler Modelle mittels Schichtaufbautechnik, wobei das Materialsystem umfasst ein partikelförmiges Baumaterial, eine Binderflüssigkeit, einen oder mehrere Aktivatoren und/oder Mittel, mit denen der Feuchtegehalt geregelt werden kann.

[0015] Das erfindungsgemäße Materialsystem kann für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden. Es enthält dabei Stoffe oder Stoffgemische, die die Feuchtigkeit (z. B. den Wassergehalt und/oder die Feuchte) im Material regeln.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0016] Zunächst werden einige Begriffe näher erläutert:

Ein „Binder“ oder „Bindersystem“ im Sinne der Erfindung ist aus zwei Komponenten zusammengesetzt und bezieht sich im Allgemeinen auf ein Gemisch hauptsächlich bestehend aus Furfurylalkohol. Hierbei können alle bekannten und mit dem 3D-Druck kompatiblen Furfurylalkohole und Additive zur Verbesserung

der Anhaftung an den Sand und der Steigerung der Festigkeit verwendet werden. Die zweite Komponente, die Säure, auch als Aktivator bezeichnet, wird dem Sand unabhängig vom Zeitpunkt des eigentlichen Druckprozesses zugemischt. Hierbei handelt es sich um Säuren die eine ausreichende Acidität aufweisen, um die Kondensationsreaktion rasch zu starten und zu einer ausreichenden Verfestigung des Binders führen. Die bisher genannten Komponenten sind dem Fachmann bekannt und werden hier nicht näher beschrieben. Spezielle Komponenten, die in den Sand mit eingemischt werden, um den Feuchtegehalt in der Sandmischung zu regulieren, werden in der Beschreibung im Folgenden angegeben.

[0017] Als „Baumaterialien“ oder „Partikelmaterialien“ können alle für den Pulverbasierten 3D Druck bekannten Materialien verwendet werden, insbesondere Sande, Keramikpulver, Metallpulver, Kunststoffe, Holzpartikel, Faserwerkstoffe, Cellulosen oder/und Lactosepulver. Das Partikelmaterial ist vorzugsweise ein trocken frei fließendes und ein kohäsives schnittfestes Pulver.

[0018] „Aktivator“ im Sinn der Erfindung ist vorzugsweise eine Säuremischung, welche starke organische und/oder anorganische Säuren umfasst und vorzugsweise einen pK_s -Wert aufweist, der kleiner als 1 ist und einen Säuregehalt von 50%–90%.

[0019] „Feuchte“ im Partikelmaterial bezeichnet in Sinne der Erfindung zwei relative Mengenangaben. Zum einen den Gehalt an Wasser und zum anderen den Gehalt einer beliebigen Flüssigkeit, die die Fließeigenschaften des Partikelmaterials beeinflusst.

[0020] Zur „Regelung der Feuchtigkeit“ können alle Arten von anorganischen und organischen hygroskopischen Substanzen oder Mischungen daraus verwendet werden. Es können auch entsprechende Säuren zum Einsatz kommen, die sowohl die Polymerisation starten als auch die Feuchtigkeit regulieren können. Des Weiteren können auch nicht saure Regulatoren verwendet werden. Als Stoffe hierfür kommen beispielsweise in Betracht: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Diphosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Milchsäure; Natriumchlorid, Calciumchlorid, Ammoniumacetat oder Salicylate als auch organische Verbindungen wie Triacetin, Glucose, Saccharose oder Sorbit; Ethandiol oder 1,2-Propandiol und Polyole wie Pentaerythrit oder Xylithol und deren Ether wie Polyethylenglykol. Bei den als Aktivatorbestandteil wirksamen Säuren können bis zu 95% gew. im Aktivatorgemisch enthalten sein. Bevorzugt werden hier aber Anteile von 60–95% gew., besonders bevorzugt sind 60–70% gew. Die nicht als Aktivatoren wirksamen Stoffe, Salze und organische Verbindungen können im Aktivatorgemisch mit bis zu 50% gew. enthalten sein. Bevorzugt sind Anteile bis zu

30% gew., besonders bevorzugt Anteile kleiner 10% gew.

[0021] Die „Feuchte regulierenden Substanz“ oder „Feuchthaltemittel“ im Sinne der Erfindung ist jede Substanz oder Substanzmischung, die geeignet ist den Feuchtegehalt und die Flieseigenschaften eines Baumaterials zu regulieren oder zu stabilisieren. Hierfür kommen generell Stoffe in Betracht die bei Raumtemperatur nicht verdampfen und das Kristallisieren des Aktivators verhindern. Als Beispiele hierfür dienen beispielsweise Hexanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin. Ebenso geeignet sind Polymere wie beispielsweise Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole. Auch können generell längerkettige Substanzen verwendet werden die einen niedrigen Dampfdruck bei Raumtemperatur aufweisen. Diese Substanzen können als Bestandteil im Aktivatorgemisch in Mengen bis zu 50% gew., bevorzugt 5–30% gew. und besonders bevorzugt 5–15% gew. vorhanden sein.

[0022] „Selektiver Binderauftrag“ oder „Selektiver Bindersystemauftrag“ kann im Sinne der Erfindung nach jedem Partikelmaterialauftrag erfolgen oder je nach den Erfordernissen des Formkörpers und zur Optimierung der Formkörperherstellung auch unregelmäßig erfolgen, d. h. nicht linear und parallel nach jedem Partikelmaterialauftrag. „Selektiver Binderauftrag“ oder „Selektiver Bindersystemauftrag“ kann somit individuell und im Verlauf der Formkörperherstellung eingestellt werden.

[0023] „Nachbehandlungsschritte“ oder „weitere Behandlungsschritte“ im Sinne der Erfindung sind alle dem Fachmann bekannten Verfahren, denen der mit dem 3D-Druckverfahren erzeugte Formkörper unterzogen werden kann, wie beispielsweise eine Wärmebehandlung.

[0024] „Formkörper“, „Bauteil“, „3D-Bauteil“, „Modell“ oder 3D-Formkörper im Sinne der Erfindung sind alles mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens, Materialsystems oder/und der erfindungsgemäßen Vorrichtung hergestellte dreidimensionale Objekte, die eine Formfestigkeit aufweisen.

[0025] Als „Vorrichtung“ zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann jede bekannte 3D-Druckvorrichtung verwendet werden, die die erforderlichen Bauteile beinhaltet. Übliche Komponenten beinhalten Beschichter, Baufeld, Mittel zum Verfahren des Baufeldes oder anderer Bauteile, Dosiervorrichtung und Wärmemittel und andere dem Fachmann bekannte Bauteile, die hier nicht näher ausgeführt werden.

[0026] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird mit einem Verfahren zum Herstellen dreidimensionaler Formteile mittels Schichtaufbautech-

nik gelöst, wobei partikelförmiges Baumaterial mittels Beschichter in einer definierten Schichtstärke auf ein Baufeld aufgetragen wird, über einen Druckkopf Binderflüssigkeit selektiv auf das Baumaterial aufgetragen wird, wobei die Binderflüssigkeit mittels in den Sand eingebrachtem mindestens einen Aktivator polymerisiert wird, das Baufeld um die Schichtstärke abgesenkt wird oder der Beschichter um eine Schichtstärke angehoben wird und diese Schritte wiederholt werden bis das gewünschte Formteil erzeugt ist, wobei in das Baumaterial, die Binderflüssigkeit oder/und in dem Aktivator Mittel eingebracht werden oder sind, mit denen der Feuchtegehalt der Baumaterialmischung geregelt werden kann.

[0027] Mit Hilfe der Erfindung wird es vorteilhafter Weise möglich die Feuchtigkeit in dem partikelförmigen Baumaterial und während des Aufbauverfahrens von 3D-Formkörpern positiv zu beeinflussen und den Feuchtegehalt in einem vorteilhaften Bereich zu halten. Damit werden die Nachteile von bekannten 3D-Druckverfahren vermindert oder ganz vermieden.

[0028] In einem bevorzugten Verfahren der Erfindung wird der mindestens eine Aktivator unabhängig vom Zeitpunkt des Bauprozesses in das Baumaterial eingemischt.

[0029] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird auch gelöst durch ein Materialsystem zum Herstellen dreidimensionaler Modelle mittels Schichtaufbautechnik, wobei das Materialsystem ein partikelförmiges Baumaterial, eine Binderflüssigkeit, einen oder mehrere Aktivatoren und/oder Mittel, mit denen der Feuchtegehalt geregelt werden kann, umfasst.

[0030] Ein erfindungsgemäßes Materialsystem kann vorzugsweise einen Aktivator umfassen, der Aktivator zu 50%–90%, bevorzugt zu 60%–80%, besonders bevorzugt zu 65%–75% aus einer organischen und/oder einer anorganischen Säure besteht.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Aktivator ein oder mehrere Feuchthaltemittel, vorzugsweise umfasst das Materialsystem als Feuchthaltemittel hygroskopische anorganische und/oder organische Säuren und/oder andere hygroskopische Verbindungen, vorzugsweise die Säure eine Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure ist und vorzugsweise die hygroskopische Verbindung Diol und deren Ether umfasst.

[0032] In dem erfindungsgemäßen Materialsystem beträgt der relative Anteil an Aktivator bezogen auf das Baumaterial vorzugsweise 0,1%–1,0%, bevorzugt 0,25%–0,45%, besonders bevorzugt 0,3%–0,4%.

[0033] Es können alle geeigneten Binder und Binderflüssigkeiten in dem Materialsystem verwendet werden, vorzugsweise ist der Binder ausgewählt aus der Gruppe sauer kondensierbaren Monomeren und/oder Oligomeren. Die Binderflüssigkeit umfasst vorzugsweise aus Furfurylalkohol und/oder Resolharze.

[0034] Das erfindungsgemäße Materialsystem kann vorzugsweise in seiner Binderflüssigkeit Vernetzer, Netzmittel und/oder Adhesive umfassen.

[0035] Für das erfindungsgemäße Materialsystem können verschiedene und mit den anderen Komponenten vereinbare Komponenten verwendet werden und aus einer Reihe von Baumaterialien ausgewählt werden. Vorzugsweise besteht das partikelförmige Baumaterial im wesentlichen aus einem anorganischen Partikelmaterial, mehr bevorzugt im wesentlichen aus Quarzsand. Die mittlere Korngröße kann dabei variieren und weist vorzugsweise eine mittlere Korngröße von 50 μm –1 mm, mehr bevorzugt 100 μm –500 μm , besonders bevorzugt 140 μm –250 μm auf.

[0036] Weiterhin betrifft die Erfindung nach einem nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper bzw. unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Formkörper. Ein derartiger Formkörper kann als Gussform und/oder -kern in Gießereiverfahren oder als Form und/oder -kern für Laminierverfahren verwendet werden. Dabei kann das Gießereiverfahren ein Beton-, Mineral- oder reaktiver Polymerguss sein. Weiterhin ist der erfindungsgemäße Formkörper direkt oder nach einer Infiltration als Anschauungsmodell, als Skulptur oder als Einbauteilelement verwendbar.

[0037] Schließlich betrifft die Erfindung eine Vorrichtung geeignet für ein erfindungsgemäßes Verfahren und/oder ein erfindungsgemäßes Materialsystem.

[0038] Weitere bevorzugte Aspekte der Erfindung werden im Folgenden dargestellt.

[0039] Die Erfindung betrifft in einem Aspekt ein Verfahren bei dem der Feuchtegehalt im Pulver durch geeignete Mittel reguliert wird. Damit wird die Reaktivität und Fließeigenschaft der Mischung in einer zweiten Wirkung ebenso reguliert.

[0040] Dabei sind wie beschrieben zwei Eigenschaften betroffen: die Reaktivität und die Fließeigenschaft. Bei wasserbasierten Aktivatorsystemen kann die Regulierung rein über die Regulierung des Wassergehaltes erfolgen. Verallgemeinert müssen, beispielsweise bei Systemen mit Alkoholen als Löse/Verdünnungsmittel, beide Eigenschaften getrennt betrachtet werden und Mittel vorgesehen werden, um beide Eigenschaften getrennt zu beeinflussen.

[0041] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Materialsystem, genauer eine Säuremischung, die geeignet ist die Polykondensationsreaktion eines Kaltharzbinders zu starten und die außerdem zeitlich unabhängig vom eigentlichen 3D-Druckprozess in das Partikelmaterial eingemischt werden kann. Dabei sind Bestandteile im Materialsystem vorgesehen, die die Feuchtigkeit und damit die physikalischen und chemischen Eigenschaften im angemischten Partikelmaterial konstant halten.

[0042] In der zur Härtung erfindungsgemäßen Säuremischung (Aktivator) von Kaltharzbindern haben sich starke organische und/oder anorganische Säuren mit einem pK_s -Wert, der kleiner als 1 ist und einen Säuregehalt von 50%–90% als besonders nützlich erwiesen.

[0043] Außerdem enthält wie beschrieben der Aktivator in bevorzugten Ausführungen Feuchthaltemittel, die den Feuchtegehalt in der Aktivator-Sand-Mischung reguliert. Hierzu können hygroskopische anorganische und/oder organische Säuren zum Einsatz kommen. Beispielsweise können Schwefelsäure, Phosphorsäure, Diphosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Milchsäure verwendet werden.

[0044] In dem erfindungsgemäßen Aktivator können daneben oder zusätzlich alle geeigneten Feuchthaltemittel verwendet werden, wobei sich sowohl hygroskopische anorganische und/oder organische Salze wie beispielsweise Natriumchlorid, Calciumchlorid, Ammoniumacetat oder Salicylate als auch organische Verbindungen wie Triacetin, Glucose, Saccharose oder Sorbit eignen.

[0045] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Aktivator dadurch gekennzeichnet, dass er hygroskopische Verbindungen enthält, welche aus der Gruppe der Alkohole, besonders bevorzugt der Dirole wie Ethandiol oder 1,2-Propanediol und Polyolen wie Pentaerythrit oder Xylithol und deren Ether wie Polyethylenglykol, stammen.

[0046] In einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird der Aktivator zeitlich unabhängig vom eigentlichen Bauprozess zum Baumaterial in einem mechanischen Mischer zugegeben, wobei die Menge des Aktivators bezogen auf das Partikelmaterial 0.1%–1.0%, bevorzugt 0.25%–0.45% und besonders bevorzugt 0.3%–0.4% beträgt.

[0047] Außerdem betrifft die Erfindung zum für ein 3D-Druckverfahren geeignetes Materialsystem gehörenden Binder umfassend oder bestehend aus mindestens einem sauer polymerisierbaren Monomer und/oder Prepolymer und gegebenenfalls weiteren Additiven. Zur Anpassung der Viskosität können dem Bindersystem Lösungsmittel zugesetzt sein.

[0048] Das erfindungsgemäße Bindersystem enthält vorzugsweise als Hauptbestandteil Furfurylalkohol bzw. dessen Oligomere.

[0049] Die in den Bindern der Erfindung enthaltenen Anteile an Furfurylalkoholen und Additiven zur Festigkeitssteigerung und Verbesserung der Anbindung an den Sand können je nach Anwendung variieren und können je nach Anforderung an die gedruckten Bauteile angepasst werden. Wie oben beschrieben, können entweder eine Säure oder Mischungen aus verschiedenen Säuren sowohl anorganischer als auch organischer Natur oder beides zur Aktivierung des Sandes verwendet werden. Als Binderbestandteil kommen beispielsweise Furfurylalkohol, dessen Oligomere, Bisphenol A, Resorcin, SCHWEGO flour und Tetraethylsilikat zum Einsatz. Furfurylalkohol kann bis zu 95% gew. der Mischung ausmachen. Bevorzugt zwischen 95%–50% gew., besonders bevorzugt 95%–75%. Die Oligomere des Furfurylalkohol können bis zu 50% gew. enthalten sein, bevorzugt weniger als 30%, besonders bevorzugt weniger als 15%. Resorcin oder Bisphenol A können in Summe bis zu 20% gew. des Binders ausmachen. Bevorzugt aber weniger als 17%, besonders bevorzugt weniger als 15% gew.. SCHWEGO flour kann in Mengen bis zu 5% gew. enthalten sein. Bevorzugt sind hier weniger als 2% gew., besonders bevorzugt weniger als 1% gew.. Tetraethylsilikat kann im Binder beispielsweise bis zu 20% enthalten sein. Bevorzugt werden weniger als 5% gew., besonders bevorzugt weniger als 2% gew. zugegeben.

[0050] Ferner können dem Binder weitere Additive zugesetzt sein, die die Festigkeit des Polymerisats durch Quervernetzung steigern. Bevorzugt werden 5%–25%, besonders bevorzugt 10%–20% Vernetzer wie beispielsweise Bisphenol A oder Resorcin eingesetzt.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Bindersystem Netzmittel, die beispielsweise aus silikon- und/oder fluorhaltigen Tensiden (z. B. SCHWEGO® fluor 6543) zur Anpassung der Oberflächenspannung als auch Adhesive wie Tetraethylsilikat zur Anbindung des Polymers an Sand.

[0052] Vorzugsweise zeigt das erfindungsgemäße Bindersystem bei Raumtemperatur eines oder mehrere der folgenden vorteilhaften Charakteristika: in der bevorzugten Ausführungsform liegt die Viskosität zwischen 5–40 mPas, besonders bevorzugt zwischen 8–20 mPas, dabei wird eine Oberflächenspannung von 20–40 mN/m bevorzugt, besonders bevorzugt von 25–35 mN/m. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Dampfdruck des Bindersystems nicht höher als 60 Pa, besonders bevorzugt nicht höher als 55 Pa.

[0053] Das erfindungsgemäße Materialsystem kann auf verschiedenen Partikelmaterialien angewendet werden. Dabei ist es wichtig, dass der saure Charakter des Aktivators nicht unterdrückt wird. Dabei sind basisch wirkende Sande je nach Basizität soweit geeignet als sie mit den anderen Komponenten kompatibel sind.

[0054] Bevorzugt werden für das Verfahren Quarzsande mit einem Mittelkorn von 50 µm bis 500 µm verwendet. Dabei wird der Bereich von 90–250 µm besonders bevorzugt. Ebenso sind Sande von abweichender chemischer Zusammensetzung bevorzugt. Hierbei eignen sich beispielsweise künstliche Sande wie die sog. Cerabeads. Ebenso sind aber auch Zirkonsand, Chromerz und Kerphalite geeignet.

[0055] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt vorteilhafter Weise ein chemisches System aus einem Aktivator, bei dem durch die Auswahl der speziellen Komponenten überraschender Weise erreicht werden konnte, dass seine Aktivität in einer Sand-Aktivator-Mischung über einen langen Lagerzeitraum durch seine regulierende Eigenschaft auf die Feuchtigkeit erhalten bleibt. Unabhängig vom Mischzeitpunkt können in einem 3D-Druckverfahren mit einem sauer kondensierbaren Harz reproduzierbar hohe Entpack- und Endfestigkeiten erzielt werden. Außerdem kann vorteilhafter Weise auf einen Mischer direkt am 3D-Drucker verzichtet werden. Ferner erlaubt es das Verfahren eine gleichbleibende Qualität der Bauteile unabhängig von vorherrschenden klimatischen Bedingungen zu gewährleisten.

[0056] Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, dass auf die Lagerung und das Umfüllen bzw. Umpumpen von starken Säuren an der 3D-Druckmaschine verzichtet werden kann und somit sowohl die Menschen als auch die Maschinen von der ätzenden und korrosiven Eigenschaften der Säure geschützt werden können.

[0057] Kurze Beschreibung der Figuren (bevorzugte Ausführungsformen):

[0058] Fig. 1: Schematische Darstellung der Komponenten eines pulverbasierten 3D-Druckers.

[0059] Fig. 2: Ablauf eines konventionellen 3D-Druckprozesses: a) Aufbringen einer neuen Schicht aus Partikelmaterial, b) Bedrucken der Schicht mit Bindermaterial, c) Absenken der Bauplattform

[0060] Fig. 3: Wirkung von Flüssigkeit auf die Fließeigenschaft von partikelförmigen Baumaterialien: a) Flüssigkeitsbrücke zwischen den Partikeln mit vergleichsweise großer anziehender Kraftwirkung durch Kapillarkräfte, b) Abdampfen von Flüssigkeit und folglich geringere Kraftwirkung, c) Vollständig verdampfte Flüssigkeit

[0061] Fig. 4: Verminderung der Reaktivität bei Polymerisationsaktivatoren in kristalliner Form: a) Aufdrucken des Binders auf ein noch flüssiges und ein vollständig abgetrocknetes Partikelmaterial, b) Mischung der Flüssigkeiten bzw. Anlösung der Aktivatorkristalle, c) Vollständige Verfestigung der Flüssig-flüssig-Mischung und partielle Verfestigung der Flüssig-kristallin-Mischung.

[0062] Fig. 5: Illustration unterschiedlicher Fließeigenschaften von Baumaterialien bezogen auf eine feststehende Konfiguration der Vorrichtung: a) Schüttwinkel eines zu fließfähigen Materials in Ruhe und bei Vibrationen, b) Schüttwinkel eines prozessfähigen Material in Ruhe und bei Vibrationen, c) Schüttwinkel eines stark kohäsiven und nicht prozessfähigen Materials in Ruhe und bei Vibrationen, d) Ein prozessfähiges Material im Spalt des Beschichters in Ruhe und bei Einwirkung von Vibrationen, e) Ein zu fließfähiges Material im Spalt des Beschichters in Ruhe und bei Einwirkung von Vibrationen

Beispiele

Allgemeines:

[0063] Das erfindungsgemäße Verfahren findet im sogenannten pulverbasierten 3D-Druck Anwendung.

[0064] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines Bauteils (3D-Formkörper), wobei in einem ersten Schritt, der zeitlich unabhängig vom eigentlichen Druckprozess stattfindet, Partikelmaterial mit einer Säuremischung, die Mittel zur Feuchtigkeitsregulierung enthält, vorgemischt wird.

[0065] Diese Sand-Säure-Mischung wird mittels eines Pulverbeschichters (101) als eine Partikelschicht auf eine Bauplattform aufgebracht, in einem zweiten Schritt mittels einer Binder-Dosier Vorrichtung (100) ein Binder selektiv aufgetragen, die Bauplattform (102) abgesenkt oder der Pulverbeschichter (101) und gegebenenfalls weitere Vorrichtungsbauteile um eine Schichtdicke angehoben. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis das oder die gewünschten Bauteile (103) aufgebaut sind.

[0066] Eine Vorrichtung für das erfindungsgemäße 3D-Druckverfahren kann die auf Fig. 2 dargestellten Prozesseinheiten verwenden. Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist einen Pulverbeschichter (101) auf. Mit diesem wird Partikelmaterial auf eine Bauplattform (102) aufgebracht und geglättet (Fig. 2(a)). Dabei ist ein Pulvervorrat vorhanden, der über das Baufeld transportiert wird. Der Ausfluss von Partikelmaterial auf das Baufeld wird über das Zuschalten einer Vibration geschaltet. Eine Klinge unterhalb des Pulvervorrates streicht dabei das Pulver glatt. Eine für

den Prozess geeignete Vorrichtung ist in der Schrift DE 10 2004 008 168 A1 zu finden.

[0067] Ebenso kann eine geeignete Vorrichtung einen Rollenbeschichter aufweisen. Nachdem Pulver vor die Walze gebracht wird, erzeugt jener durch eine gegenläufige Rollbewegung eine glatte Pulverschicht.

[0068] Das aufgebrachte Partikelmaterial (107) kann aus verschiedensten Materialien bestehen. Beispielsweise können Sande, Keramikpulver, Metallpulver, Kunststoff, Holzpartikel, Faserwerkstoff, Cellulosen, Lactosepulver usw. verwendet werden. Die Fließeigenschaften dieser Materialien können stark unterschiedlich ausfallen.

[0069] Die oben genannten verschiedenen Beschichtertechniken lassen die Schichtbildung von trockenen frei fließenden Pulvern aber ebenso von kohäsiven schnittfesten Pulvern zu. Die Höhe der Pulverschichten wird durch die Bauplattform bestimmt. Sie wird nach dem Aufbringen einer Schicht abgesenkt. Beim nächsten Beschichtungsvorgang wird das entstandene Volumen verfüllt und der Überstand wie beschrieben von einer Klinge oder einer Walze glattgestrichen.

[0070] Zur Erzeugung der Schichten arbeitet jede Vorrichtung (101) nur in einem bestimmten Bereich von Partikelmaterialfließeigenschaften befriedigend.

[0071] Wird der Aktivator erfindungsgemäß vor dem Prozess auf das Korn aufgebracht, bildet er Flüssigkeitsbrücken (300) zwischen den Partikeln (301). Diese führen zu einer gegenüber dem trockenem Partikelmaterial herabgesetzten Fließfähigkeit.

[0072] Nach den Verfahren des Stands der Technik wird dieses Material so schnell wie möglich zu einer Schicht verarbeitet, damit die Flüssigkeit nicht abdampft (302). Dies ist zum einen erforderlich damit sich später keine schwer löslichen Kristalle (303) des Aktivators bilden. Zum anderen soll sich im Prozess die Fließeigenschaft des Materials nicht soweit ändern, dass es mit der Einstellung des Beschichters (101) nicht mehr sicher verarbeitet werden kann.

[0073] Fig. 5 illustriert dazu verschiedene Szenarien. Beispielsweise wird für das Verfahren ein Vibrationsbeschichter genutzt. Dieser weist einen Spalt auf, aus dem das Material nicht auslaufen soll, solange keine Vibration auf den Beschichter gegeben wird. Fig. 5b und Fig. 5d zeigen prozessfähige Materialien. Fig. 5a zeigt ein zu fließfähiges Material, dessen Verhalten im Beschichter in Fig. 5e wiedergegeben ist. Es fließt bereits ohne Vibration vor die Klinge. Fig. 5c wiederum zeigt ein kohäsives Material, das mit dieser Technik nur schwer prozesssicher zu verarbeiten ist.

[0074] Erfindungsgemäß enthält das Materialsystem für das Partikelmaterial Bestandteile, die die Fließeigenschaft regeln. Somit befindet man sich für eine einmal getätigte Prozesseinstellung immer im dem Prozessbereich den **Fig. 5d** wiedergibt.

[0075] Durch die Stabilisierung des Partikelmaterial gegenüber den Umwelteinflüssen ergibt sich ein weiterer wesentlich Aspekt der Erfindung: Das nicht im Bauteil gebundene Partikelmaterial (**107**) kann vorteilhafter Weise nach dem Bauprozess gesammelt werden und nach einer Siebung dem Prozess wieder zugeführt werden. Dieser Recyclingprozess führt zu einer enormen Steigerung der ökonomischen und ökologischen Effizienz des Verfahrens.

[0076] Erfindungsgemäß kann die Binder-Dosiervorrichtung/Druckkopf (**100**) zum Beispiel aus einem Tintenstrahldruckkopf bestehen, der den Binder in einzeln abrufbaren Tropfen selektiv auf das Baufeld dosiert. Ohne Einschränkung der Erfindung kann die Binder-Dosiervorrichtung (**100**) auch aus einem Strangdosiersystem bestehen, wobei der Binder als dünner schaltbarer Strahl selektiv auf das Baufeld dosiert wird.

[0077] Nach einem Beschichtungsprozess wird die Schicht mittels dieses Tintenstrahldruckkopfes mit einer Flüssigkeit bedruckt (**Fig. 2(b)**). Das Druckbild entspricht dem Schnitt durch das Bauteil in der aktuellen Bauhöhe der Vorrichtung. Die Flüssigkeit trifft auf das Partikelmaterial und diffundiert langsam hinein.

[0078] Nach diesem Schritt wird die Bauplattform (**102**) um eine Schichtstärke abgesenkt. Durch das Wiederholen dieser genannten Schritte wird das komplette Bauteil (**103**) erstellt.

[0079] Das gewünschte Bauteil (**103**) liegt jetzt in losem Partikelmaterial (**107**) eingebettet vor. Je nach Konstruktion der Vorrichtung kann die Bauplattform mit dem gesamten aufgebauten Partikelmaterial mittels Baubehälter (**110**) aus der Vorrichtung entnommen werden.

[0080] Das Entpacken der Bauteile erfolgt durch Befreien der Bauteile vom umgebenden Pulver. Dies kann mit Hilfe von Bürsten und Pinseln und Schaufeln erfolgen. Ebenso kann das Material mit einem Sauger entpackt werden.

[0081] Das nicht verbaute Partikelmaterial kann, wie bereits beschrieben, je nach verwendetem Materialsystem wieder verwendet werden. Dabei wird meist eine gewisse Quote von Neupulver in die Vorrichtung eingeschleust, um eine Degradierung der Qualität zu vermeiden. Je nach Materialsystem müssen aber verschiedene Einflüsse auf das Pulver berücksichtigt werden. So kann beispielweise das Saugen

des Pulvers trotz regulierender Mittel im Materialsystem das Pulver schädigen.

Einsatz des Verfahrens mit Quarzsand:

[0082] Als Beispiel für das Verfahren wird im Folgenden die Anwendung des Materialsystems mit Quarzsand beschrieben.

[0083] Die Partikelmaterialgrundlage Quarzsand mit einem Mittelkorn von 140 μm wird vor dem Prozess mit dem Aktivator vermischt. Der Aktivator besteht aus einem Gemisch aus:

- 5% Schwefelsäure
- 60% p-Toluolsulfonsäure
- 2% Phosphorsäure
- 18% Wasser
- 10% Propylenglykol
- 5% Natriumsalicylat

[0084] Dieser Aktivator wird mit Sand in einer Vormischung angesetzt. Dabei werden auf 5 kg 75 g Aktivator gegeben. Hierzu werden weiterhin 5 g pyrogene Kieselsäure gegeben, um die Fließfähigkeit der Mischung zu modifizieren. Diese Mischung wird mit einem Mischwerkzeug von hoher Energie vermischt. Im Anschluss wird diese Mischung beispielsweise mit einem einfachen Freifallmischer mit 20 kg reinem Quarzsand vermischt.

[0085] Als Binder wird eine Mischung aus:

- 70% Furfurylalkohol
- 17% Prepolymer
- 8% Resorcin
- 5% Bisphenol A

eingesetzt. Diese Mischung kann erfindungsgemäß mit einem Tintenstrahldruckkopf verdruckt werden. Es werden bezogen auf die Sandmasse 2,2% aufgedruckt. Dabei wird nach einer Wartezeit von ca. 4 Stunden eine Biegefestigkeit der gedruckten Körper von 150 N/mm² erzielt. Diese kann durch einen Ofenprozess bei 120°C für 1 Stunde auf über 250 N/mm² gesteigert werden.

Bezugszeichenliste

100	Druckkopf
101	Beschichter
102	Bauplattform
103	Bauteil
107	Pulverbett/Schichtkuchen
110	Baubehälter
300	Flüssigkeit
301	Partikel
302	Abdampfende Flüssigkeit
303	Aktivatorkristalle
400	Tropfen der Binderflüssigkeit
401	Aktivator als Flüssigkeit mit aktivierenden Bestandteilen

- 402** Binder/Aktivatorgemisch
- 403** Durch Flüssigkeit kleiner werdender Aktivator-
kristall
- 404** Durch die Reaktion verfestigte Verbindung
- 405** Nicht an der Reaktion beteiligte unauflö-
ste Aktivatorkristalle
- 500** Partikelmaterial
- 501** Vibration

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0431924 B1 [0002]
- EP 1638758 B1 [0009]
- EP 1509382 B1 [0009]
- DE 102004008168 A1 [0066]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen dreidimensionaler Formteile mittels Schichtaufbautechnik, wobei partikelförmiges Baumaterial mittels Beschichter in einer definierten Schichtstärke auf ein Baufeld aufgetragen wird, über einen Druckkopf Binderflüssigkeit selektiv auf das Baumaterial aufgetragen wird, wobei die Binderflüssigkeit mittels in den Sand eingebrachtem mindestens einen Aktivator polymerisiert wird, das Baufeld um die Schichtstärke abgesenkt wird oder der Beschichter um eine Schichtstärke angehoben wird und diese Schritte wiederholt werden bis das gewünschte Formteil erzeugt ist, wobei in das Baumaterial, die Binderflüssigkeit oder/und in dem Aktivator Mittel eingebracht werden oder sind, mit denen der Feuchtegehalt der Baumaterialmischung geregelt werden kann, vorzugsweise **dadurch gekennzeichnet**, dass der mindestens eine Aktivator unabhängig vom Zeitpunkt des Bauprozesses in das Baumaterial eingemischt wird.

2. Materialsystem zum Herstellen dreidimensionaler Modelle mittels Schichtaufbautechnik, wobei das Materialsystem umfasst ein partikelförmiges Baumaterial, eine Binderflüssigkeit, einen oder mehrere Aktivatoren und/oder Mittel, mit denen der Feuchtegehalt geregelt werden kann.

3. Materialsystem nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Aktivator zu 50%–90%, bevorzugt zu 60%–80%, besonders bevorzugt zu 65%–75% aus einer organischen und/oder einer anorganischen Säure besteht oder/und **dadurch gekennzeichnet**, dass der Aktivator Feuchthaltemittel umfasst, vorzugsweise **dadurch gekennzeichnet**, dass der Aktivator als Feuchthaltemittel hygroskopische anorganische und/oder organische Säuren und/oder andere hygroskopische Verbindungen enthält, vorzugsweise die Säure eine Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure ist und die hygroskopische Verbindung Diole und deren Ether umfasst.

4. Materialsystem nach einem der Ansprüche 2–3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der relative Anteil an Aktivator bezogen auf das Baumaterial 0,1%–1,0%, bevorzugt 0,25%–0,45%, besonders bevorzugt 0,3%–0,4% beträgt.

5. Materialsystem nach einem der Ansprüche 2–4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Binderflüssigkeit aus der Gruppe sauer kondensierbaren Monomeren und/oder Oligomeren ausgewählt ist oder/und **dadurch gekennzeichnet**, dass die Binderflüssigkeit Furfurylalkohol und/oder Resolharze umfasst oder/und **dadurch gekennzeichnet**, dass die Binderflüssigkeit Vernetzer, Netzmittel und/oder Adhesive umfasst.

6. Materialsystem nach einem der Ansprüche 2–5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Baumaterial im wesentlichen aus einem anorganischen Partikelmaterial, bevorzugt im wesentlichen aus Quarzsand besteht.

7. Materialsystem nach einem der Ansprüche 2–6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Partikelmaterial eine mittlere Korngröße von 50 µm–1 mm, bevorzugt 100 µm–500 µm, besonders bevorzugt 140 µm–250 µm aufweist.

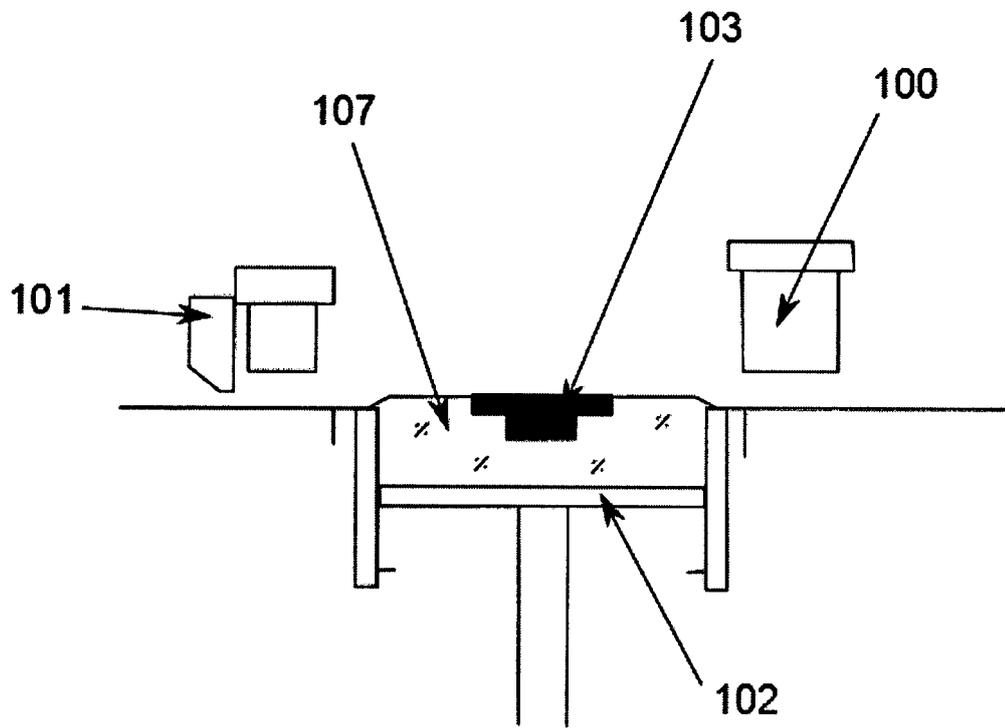
8. Formkörper hergestellt nach einem Verfahren nach Anspruch 1 oder/und mittels Materialsystem nach einem der Ansprüche 2–7, vorzugsweise verwendbar als Gussform und/oder -kern in Gießereiverfahren oder als Form und/oder -kern für Laminierverfahren, vorzugsweise **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gießereiverfahren ein Beton-, Mineral- oder reaktiver Polymerguss ist.

9. Formkörper nach einem der Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper direkt oder nach einer Infiltration als Anschauungsmodell, als Skulptur oder als Einbauteilelement verwendbar ist.

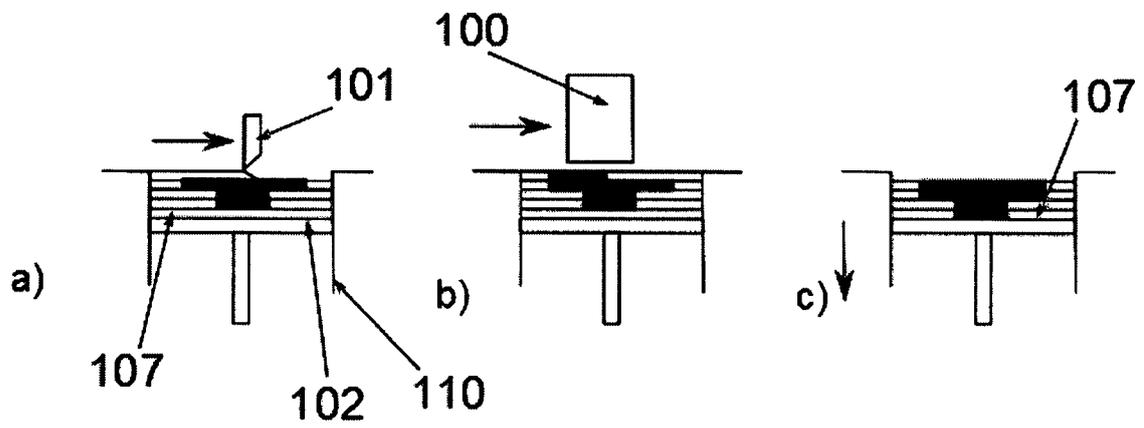
10. Vorrichtung zur Verwendung für ein Verfahren nach Anspruch 1 oder ein Materialsystem nach einem der Ansprüche 2–7.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

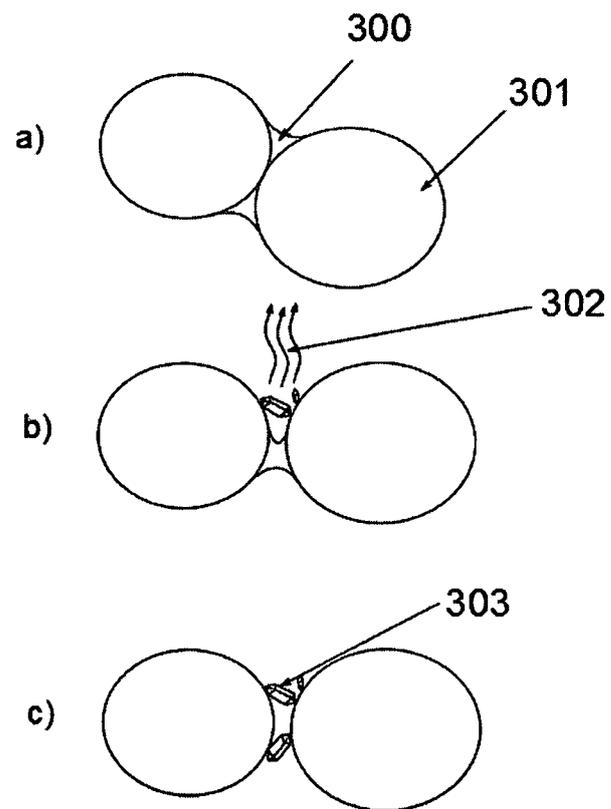
Anhängende Zeichnungen



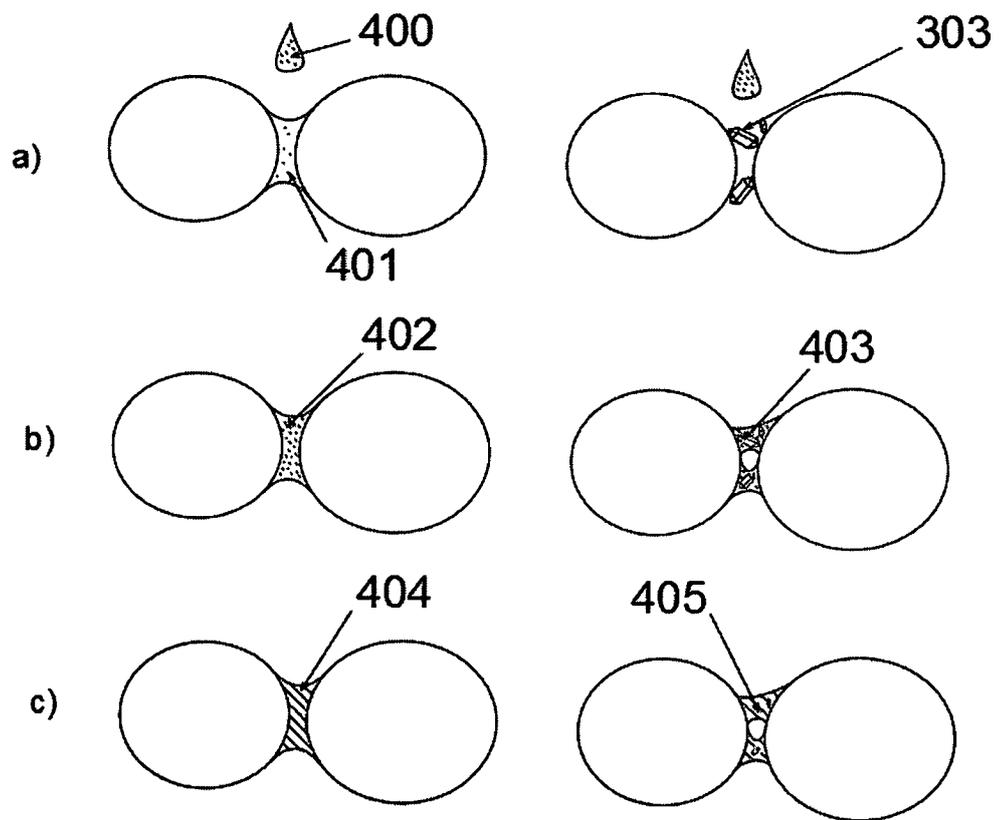
Figur 1



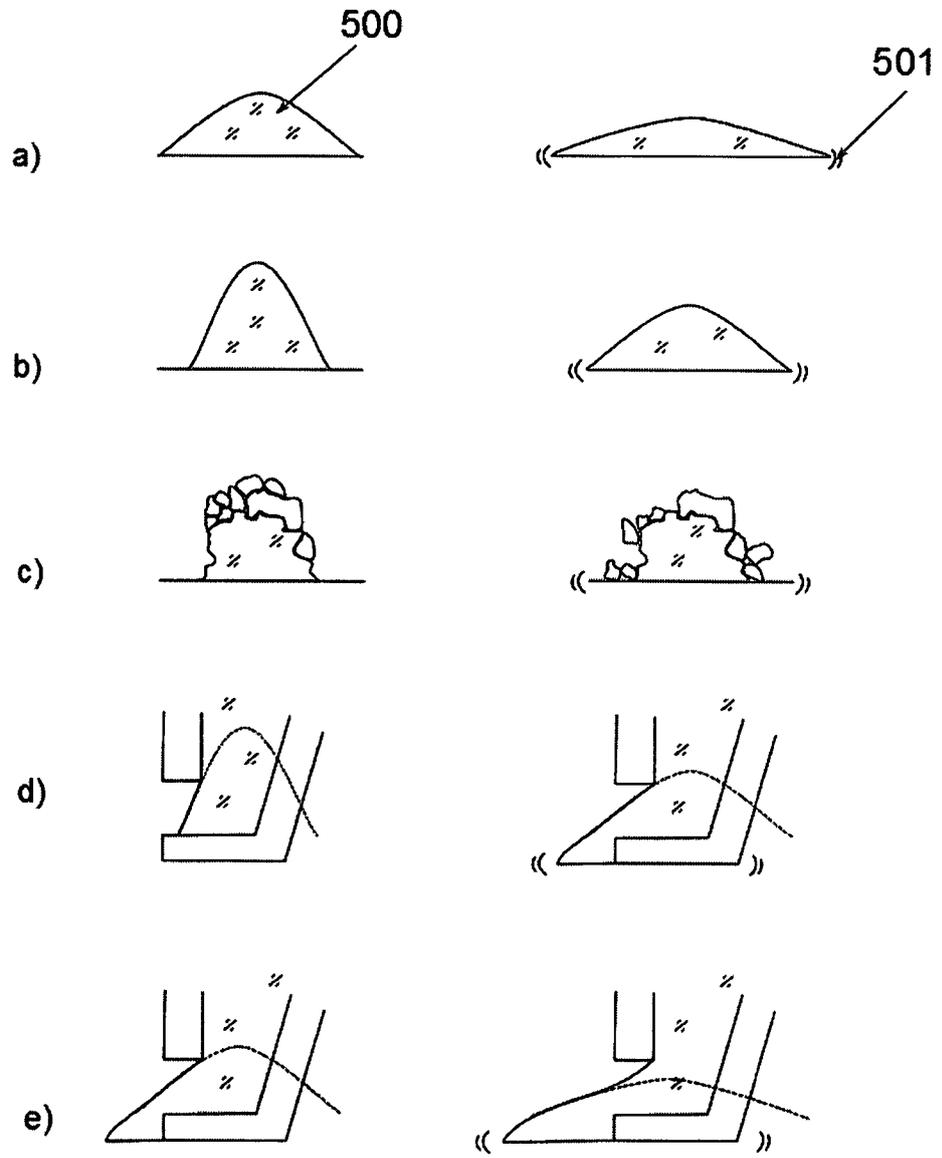
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5